

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/067354 A1

(51) 国際特許分類⁷:
H05K 1/02,
1/09, 3/06, 3/24, C25D 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018500

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 10 日 (10.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-435685
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-222185 2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片岡 龍男 (KATAOKA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 明石 芳一 (AKASHI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 井口 裕 (IGUCHI, Yutaka) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 三井金属鉱業株式会社 マイクロサーキット事業部内 Tokyo (JP).

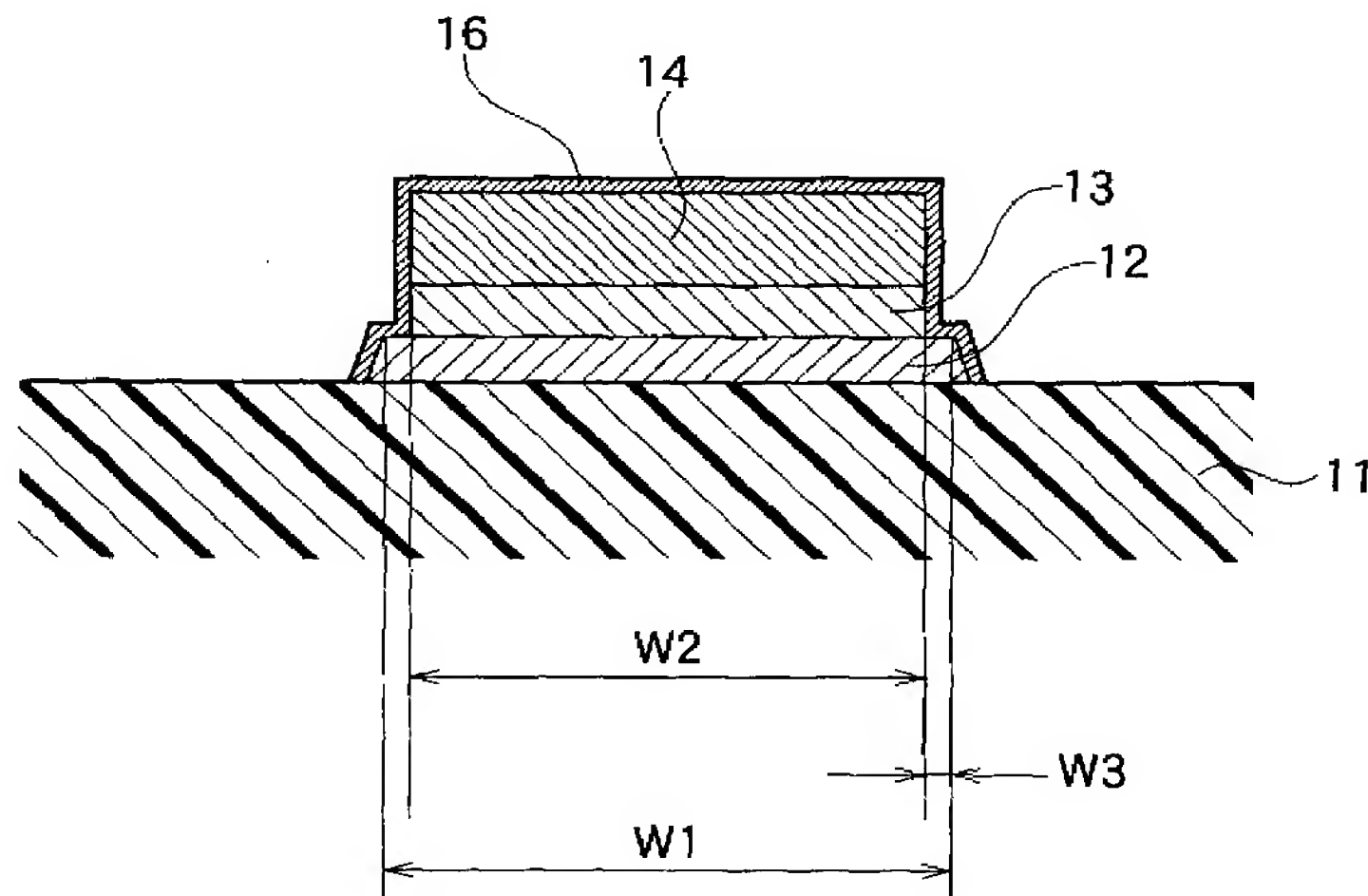
(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: PRINTED WIRING BOARD, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND CIRCUIT DEVICE

(54) 発明の名称: プリント配線基板、その製造方法および回路装置



(57) Abstract: A printed wiring board comprising, on at least one surface of an insulating film, a base metal layer and a conductive metal layer formed on the base metal layer is characterized in that the bottom width of the conductive metal layer is smaller than the top width of the base metal layer when a wiring pattern is viewed in section. A circuit device is obtained by mounting an electronic component on such a printed wiring board. A method for manufacturing such a printed wiring board is characterized in that after forming a wiring pattern by bringing a base metal layer and a conductive metal layer into contact with an etching liquid which dissolves the conductive metal, the resulting is sequentially brought into contact with a first processing liquid which dissolves the metal constituting the base metal layer, a microetching liquid which selectively dissolves the conductive metal, and a second processing liquid having a different chemical composition from the first processing liquid in this order. Consequently, migration from the base metal layer hardly occurs, and variations of the resistance between terminals after application of a voltage are very small.

[続葉有]

WO 2005/067354 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: [解決手段] 本発明のプリント配線基板は、絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に、基材金属層と該基材金属層上に形成された導電性金属層とからなり、該配線パターンの断面における導電性金属層の下端部の幅が、該断面における基材金属層の上端部の幅よりも小さいことを特徴とし、また、本発明の回路装置は、上記のプリント配線基板に電子部品が実装されてなる。本発明のプリント配線基板の製造方法は、基材金属層と導電性金属層とを、導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属を溶解する第1処理液と接触させ、次いで導電性金属を選択的に溶解するマイクロエッチング液と接触させた後、第1処理液とは異なる化学組成の第2処理液と接触させることを特徴としている。 [効果] 本発明によれば、基材金属層からのマイグレーションが発生しにくく、電圧を印加した後の端子間抵抗値の変動が著しく小さい。

明 細 書

プリント配線基板、その製造方法および回路装置

技術分野

- [0001] 本発明は、絶縁フィルムの表面に配線パターンが接着剤を介さずに直接形成されているプリント配線基板およびこのプリント配線基板を製造する方法ならびに電子部品が実装された回路装置に関する。さらに詳しくは本発明は、絶縁フィルムと、この絶縁フィルムの表面に形成された金属層とからなる2層構成の基板から形成されるプリント配線基板およびその製造方法ならびにこのプリント配線基板に電子部品が実装された回路装置に関する。

背景技術

- [0002] 従来からポリイミドフィルムなどの絶縁フィルムの表面に接着剤を用いて銅箔を積層した銅張り積層板を用いて配線基板が製造されている。

上記のような銅張り積層板は、表面に接着剤層が形成された絶縁フィルムに、銅箔を加熱圧着することにより製造される。したがって、このような銅張り積層板を製造する際には、銅箔を単独で取り扱わなければならない。しかしながら、銅箔は薄くなるほど腰が弱くなり、単独で取り扱える銅箔の下限は9〜12 μ m程度であり、これよりも薄い銅箔を用いる場合には、例えば支持体付の銅箔を用いることが必要になるなど、その取り扱いが非常に煩雑になる。また、絶縁フィルムの表面に接着剤を用いて、上記のような薄い銅箔を貼着した銅張り積層板を使用して配線パターンを形成すると、銅箔を貼着するために使用した接着剤の熱収縮によりプリント配線基板に反り変形が生ずる。特に電子機器の小型軽量化に伴い、プリント配線基板も薄化、軽量化が進んでおり、このようなプリント配線基板には、絶縁フィルム、接着剤および銅箔からなる3層構造の銅張り積層板では対応できなくなりつつある。

- [0003] そこで、こうした3層構造の銅張り積層板に代わって、絶縁フィルム表面に接着剤を介さずに直接金属層を積層した2層構造の積層体が使用されている。このような2層構造の積層体は、ポリイミドフィルムなどの絶縁フィルムの表面に、蒸着法、スパッタリング法などによりシード層金属を析出させることにより製造される。そして、上記のよう

にして析出した金属の表面に銅メッキを付着させた後、フォトレジストを塗布し、露光・現像し、次いでエッチングすることにより所望の配線パターンを形成することができる。特に2層構成の積層体は、金属銅層が薄いために形成される配線パターンピッチ幅が $30\mu\text{m}$ に満たないような非常に微細な配線パターンを製造するのに適している。

[0004] ところで、特許文献1(特開2003-188495号公報)には、ポリイミド樹脂フィルムに乾式製膜法で形成された第1金属層と第1金属層の上にメッキ法で形成された導電性を有する第2金属層とを有する金属被覆ポリイミドフィルムに、エッチング法によってパターンを形成するプリント配線基板の製造方法において、前記エッチング後にエッチング表面を酸化剤による洗浄処理を行うことを特徴とするプリン等配線基板の製造方法の発明が開示されている。また、この特許文献1の実施例5には、ニッケル・クロム合金を厚さ10nmにプラズマ蒸着し、次いでメッキ法で銅を $8\mu\text{m}$ の厚さで析出させた例が示されている。

[0005] このようにして形成された2層構成の金属被覆ポリイミドフィルムを用いることにより、微細な配線パターンを形成することができるが、ポリイミドフィルム上に析出されたニッケル・クロムなどの第1金属層からはマイグレーションが発生しやすく、マイグレーションにより隣接する配線パターンとの間で短絡が形成されやすい。特に、ポリイミドフィルムにニッケル、クロムなどの金属をスパッタリングすると、これらの金属の一部がポリイミドフィルムを形成する成分と結合してこのようなポリイミド成分と結合した金属は、エッチング液との接触によっては除去されにくく、ポリイミドフィルムの表面に残留しやすい。そして、このような金属が配線パターン間のポリイミドフィルム表面に残存すると、配線パターンを形成する基材金属層から僅かにマイグレーションが生じた場合でも、ポリイミドフィルム表面に残存する金属を介して隣接する配線パターンとの間で短絡が発生しやすくなるという問題がある。

[0006] なお、上記公報に記載されているように櫛型電極を形成して、この櫛型電極間におけるようにして形成された配線パターンにメッキ処理されるが、このメッキ処理は、配線パターンを形成し端子部分(インナーリード、アウターリード)が露出するようにソルダーレジストインクを塗布し、硬化させてソルダーレジスト層を形成した後、露出して

いる端子部分をメッキ処理するのが一般的であり、上記公報に記載されているような工程を経て形成された端子部分は、ポリイミドフィルム上に形成された第1金属層からのマイグレーションの発生を有効に防止することは困難である。

[0007] また、特許文献2(特開2003-282651号公報)の段落[0004]、[0005]には、可撓性絶縁フィルム2の表面に、可撓性絶縁フィルムと配線パターンとの接着強度を確保するために、銅と銅以外の金属との合金からなる金属層1を設け、この金属層1の表面に銅箔を配置した複合体からフレキシブル回路基板を製造することが記載されている。さらに、こうした複合体を用いて形成された配線パターンのリード部分には、図5に示されているように、周縁下部に金属層1が未除去部として残留すると記載されており、この未除去部を原因としてメッキ金属の異常析出6が形成されると記載されており、このメッキ金属の異常析出6の部分からスズの結晶が成長して「ホイスカ」となり、それにより配線パターンにショートが発生すると記載されている。すなわち、特許文献2においては、配線パターンの接着強度を確保するために設けた金属層1をそのままの状態にしてその表面にスズメッキ層を形成すると、形成されたスズメッキ層からホイスカが発生するので、段落[0023]に示されるように、この金属層1を完全に除去しているのである。

[0008] しかしながら、こうした金属層1を配線パターンの外周から完全に除去することは極めて困難であり、特許文献2に記載されている方法では、微量ながら配線パターンの外周下部に金属層1がそのままの状態に残存し、こうした残存金属層1に起因して析出したスズメッキ層からのホイスカの発生を完全に防止することはできない。

特許文献1:特開2003-188495号公報

特許文献2:特開2003-282651号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、絶縁フィルムの表面に接着剤を介さずに金属層が設けられた2層構成の金属被覆ポリイミドフィルムを使用することにより特異的に生ずる電圧印加後に絶縁抵抗が低下するという2層構成の金属被覆ポリイミドフィルムを用いたプリント配線基板特有の問題点を解消することを目的とするものである。

[0010] すなわち、本発明は、2層構成の金属被覆ポリイミドフィルムを用いて、絶縁抵抗値が変動しにくいプリント配線基板を製造する方法を提供することを目的としている。

また、本発明は、上記のようにして形成された絶縁抵抗値が変動しにくいプリント配線基板を提供することを目的としている。

[0011] さらに、本発明は、上記のようなプリント配線基板に電子部品が実装された回路装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のプリント配線基板は、絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に、基材金属層と該基材金属層上に形成された導電性金属層とからなる配線パターンを有するプリント配線基板であって、該配線パターンの断面における導電性金属層の下端部の幅が、該断面における基材金属層の上端部の幅よりも小さいことを特徴としている。さらに、本発明のプリント配線基板は、絶縁フィルムの表面に、基材金属層と、該基材金属層上に形成された導電性金属層とからなる配線パターンが形成されたプリント配線基板であって、少なくとも該配線パターンの側壁部に露出する基材金属層が、隠蔽メッキ層により隠蔽されている態様をも包含するものである。

[0013] また、本発明のプリント配線基板の製造方法は、絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に基材金属層を析出させた後、該基材金属層表面に導電性金属を析出させて導電性金属層を形成し、次いで、基材金属層と導電性金属層とを選択的にエッチングして配線パターンを形成する工程を有するプリント配線基板の製造方法であり、該基材金属層と導電性金属層とを、導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属を溶解する第1処理液と接触させ、次いで導電性金属を選択的に溶解するマイクロエッチング液と接触させた後、第1処理液とは異なる化学組成を有し、且つ導電性金属に対するよりも基材金属層形成金属に対して高い選択性で作用する第2処理液と接触させることを特徴としている。さらに本発明のプリント配線基板の製造方法は、絶縁フィルムの少なくとも一方の表面にNiおよびCrを含む基材金属層を析出させた後、該基材金属層表面に導電性金属を析出させて導電性金属層を形成し、次いで、基材金属層と導電性金属層とを選択的にエッチングして配線パターンを形成する工程を有するプリント配線基板の

製法であり、該基材金属層と導電性金属層とを、導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属のうち、Niを溶解する第1処理液と接触させ、次いで、該形成された配線パターンを、銅を溶解するマイクロエッチング液と接触させて導電性金属層を後退させ配線パターンの周囲に輪郭状に基材金属層を露出させた後、Crを溶解させるか、または残存した僅かなCrを不導体膜に変化させる第2処理液と接触させることが好ましい。さらに、本発明のプリント配線基板の製造方法は、絶縁フィルム表面に基材金属層を析出させた後、該基材金属層表面に導電性金属を析出させて導電性金属層を形成し、次いで、基材金属層と導電性金属層とを選択的にエッチングして配線パターンを形成する工程を有するプリント配線基板の製法であり、該基材金属層と導電性金属層とを導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属を溶解するエッチング液と接触させ、次いで、該形成された配線パターンを隠蔽メッキ処理することを特徴としている。

[0014] さらに、本発明の回路装置は、上記のようなプリント配線基板に電子部品が実装されている。

発明の効果

[0015] 本発明のプリント配線基板は、該配線パターンの断面における導電性金属層の下端部の幅が、該断面における基材金属層の上端部の幅よりも小さいことにより、好ましくは、配線パターンの断面における導電性金属層の下端部(ボトム)の幅が、この導電性金属層と接する輪郭状基材金属層の上端部の幅よりも通常 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ の範囲内で小さく形成することにより、さらに、配線パターンの底部にある基材金属層の少なくとも側面を隠蔽メッキする態様を採れば、この基材金属層からのマイグレーションがさらに生じにくく、従って、本発明のプリント配線基板は、電圧を印加した後の端子間抵抗値の変動が著しく少ない。

[0016] 本発明では、配線パターンの周囲にある基材金属層は、不働態化されているので、この基材金属層の表面に形成されたメッキ層からはホイスカは発生しない。

さらに、本発明の回路装置は、上記のようにプリント配線基板に形成された配線パターン間の電気抵抗値が経時的に安定しているので、本発明の回路装置は長時間

安定に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明のプリント配線基板を製造する工程における基板の断面を示す図である。

[図2]図2は、本発明のプリント配線基板を製造する工程の他の態様における基板の断面を示す図である。

[図3]図3は、本発明のプリント配線基板の断面を示す断面図である。

[図4]図4は、本発明のプリント配線基板の他の例の断面を示す断面図である。

[図5]図5は、マイクロエッチング処理前における配線の絶縁フィルムに沿った端部のSEM写真である。

[図6]図6は、マイクロエッチング後における配線の絶縁フィルムに沿った端部のSEM写真である。

[図7]図7は、第1処理液による処理前(図7(A))、処理後(図7(B))およびマイクロエッチング処理後(図7(C))における配線パターンを模式的に示す図である。

符号の説明

- [0018] 11・・・絶縁フィルム
12・・・基材金属層
13・・・スパッタリング銅層
14・・・メッキ銅層
16・・・隠蔽メッキ層
20・・・導電性金属層(銅層)
21・・・基材金属層露出部
21a・・・基材金属層の突起
21b・・・独立した基材金属層の残部

発明を実施するための最良の形態

[0019] 次に本発明のプリント配線基板について、製造方法に沿って具体的に説明する。

図1および図2は、本発明のプリント配線基板を製造する工程における基板の断面を示す図である。なお、以下に示す図面においては共通する部材には共通する付番

を付してある。

- [0020] 本発明のプリント配線基板は、絶縁フィルムの少なくとも一方の面に配線パターンが形成されてなり、従って、本発明のプリント配線基板においては、配線パターンは絶縁フィルムの一方の面に形成されていても、絶縁フィルムの表面および裏面の2面に形成されていてもよい。以下の説明は、絶縁フィルムの一方の面に配線パターンを形成する例を示すものであり、もう一方の面に配線パターンを形成する場合にも同様にして形成することができる。
- [0021] 図1(A)および図2(A)に示すように、本発明のプリント配線基板の製造方法では、使用する絶縁フィルム11としては、ポリイミドフィルム、ポリイミドアミドフィルム、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミドおよび液晶ポリマー等を挙げることができる。すなわち、これらの絶縁フィルム11は、後述する基材金属層12を形成する際の熱によって変形することない程度の耐熱性を有している。また、エッチングの際に使用されるエッチング液、あるいは、洗浄の際に使用されるアルカリ溶液などに侵食されることがない程度に耐酸・耐アルカリ性を有しており、こうした特性を有する絶縁フィルム11としては、ポリイミドフィルムが好ましい。
- [0022] このような絶縁フィルム11は、通常は7〜80 μm 、好ましくは7〜50 μm 、特に好ましくは15〜40 μm の平均厚さを有している。本発明のプリント配線基板は、薄い基板を形成するのに適しているので、より薄いポリイミドフィルムを使用することが好ましい。なお、このような絶縁フィルム11の表面は、下記の基材金属層13の密着性を向上させるために、ヒドラジン・KOH液などを用いた粗化处理、プラズマ処理などが施されていてもよい。
- [0023] このような絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に、図1(B)および図2(B)に示すように、基材金属を析出させて、基材金属層12を形成する。この基材金属層12は、絶縁フィルム11の少なくとも一方の面に形成され、この基材金属層12の表面に形成される導電性金属層と絶縁フィルム11との密着性を向上させるものである。
- [0024] このような基材金属層12を形成する金属の例としては、銅、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、シリコン、パラジウム、チタン、バナジウム、鉄、コバルト、マンガン、アルミニウム、亜鉛、スズおよびタンタルなどを挙げることができる。これらの金属は

単独であるいは組み合わせて使用することができる。これらの金属の中でもニッケル、クロムまたはこれらの合金を用いて基材金属層12を形成することが好ましい。このような基材金属層12は、絶縁フィルム11の表面に蒸着法、スパッタリング法などの乾式の製膜法を使用して形成することが好ましい。このような基材金属層12の厚さは、通常は、1〜100nm、好ましくは2〜50nmの範囲内にある。この基材金属層12は、この層の上に導電性金属層20を安定に形成するためのものであり、基材金属の一部が絶縁フィルム表面に物理的に食い込む程度の運動エネルギーを持って絶縁フィルムと衝突することにより形成されたものであることが好ましい。

[0025] 本発明では、基材金属層12は、上記のような基材金属のスパッタリング層であることが特に好ましい。

上記のように基材金属層12を形成した後、図2(D)に示すように、この基材金属層12の表面に導電性金属層20を形成する。本発明において、導電性金属層20を形成する金属の例としては、銅あるいは銅合金を挙げることができる。このような導電性金属層20は、メッキ法により形成することができる。ここでメッキ法としては、電気メッキ法および無電解メッキ法を挙げることができる。

[0026] 本発明において、図2(D)に示すような導電性金属層20の厚さは通常は1〜18 μ m、好ましくは2〜12 μ mの範囲内にある。

なお、本発明では、上記のような基材金属層12を形成し、この基材金属層12の表面に導電性金属層20を形成する前に、図1(C)に示すように、上記の基材金属層12の表面に導電性金属層20と同一の金属(例えば銅)を用いて、上記の基材金属層12と同じ方法でスパッタリング金属層13を形成することもできる。例えば、基材金属層12をニッケルおよびクロムを用いてスパッタリング法で形成し、導電性金属層20が銅層である場合、スパッタリング金属層13をスパッタリング銅層とすることができる。

[0027] このときのスパッタリング銅層13の厚さは、通常は10〜2000nm、好ましくは20〜500nmである。また、基材金属層12の平均厚さとスパッタリング銅層13との厚さとの比は、通常は1:20〜1:100、好ましくは1:25〜1:60の範囲内にある。

[0028] 上記のようにしてスパッタリング銅層13を形成した後、図1(D)に示すように、このスパッタリング銅層13の表面にさらに導電性金属層を形成する。ここでさらに積層され

る導電性金属層は、図1 (D)においては、付番14 (メッキ導電性金属層) で示されている。この付番14の導電性金属層は、スパッタリング法、蒸着法などの方法で形成することも可能であるが、電解メッキ法あるいは無電解メッキ法などのメッキ法で形成することが好ましい。すなわち、このメッキ導電性金属層14には、配線パターンを形成するのにある程度の厚さを有していることが必要であり、したがって電解メッキ法あるいは無電解メッキ法などのメッキ法を採用することにより、効率よく導電性金属を析出させることができる。このようにして形成されるメッキ導電性金属層14の平均厚さは、通常は0.5〜40 μm 、好ましくは0.5〜17.5 μm 、さらに好ましくは1.5〜11.5 μm の範囲内にあり、また、前述のスパッタリング銅層13とこのメッキ導電性金属層14との合計の厚さは通常は1〜40 μm 、好ましくは1〜18 μm 、さらに好ましくは2〜12 μm の範囲内にある。なお、ここで形成されるスパッタリング銅層13とメッキ導電性金属層14とは、メッキ導電性金属層14が形成された後は、その断面の構造から両者の境界を見出すのは極めて困難であり、特に両者が同一の導電性金属から形成されている場合には、両者が一体化するので、本発明では、特に両者を区別して記載する必要のない場合には、両者を総合して導電性金属層20と記載することもある。

[0029] このように導電性金属層20を形成した後、図1 (E) および図2 (E) に示すように、導電性金属層20の表面に感光性樹脂を塗布し、この感光性樹脂を露光現像して、感光性樹脂からなる所望のパターン15を形成する。ここで使用することができる感光樹脂としては、光が照射されることにより硬化するタイプの感光性樹脂を使用することもできるし、光の照射によって樹脂が軟化するタイプの感光性樹脂を使用することもできる。

[0030] 上記のようにして感光性樹脂を用いて形成されたパターン15をマスキング材として、図1 (F) および図2 (F) に示すように、導電性金属層20を選択的にエッチングして、所望の配線パターンを形成する。

[0031] ここで使用するエッチング剤は、導電性金属に対するエッチング剤であり、このような導電性金属エッチング剤の例としては、塩化第2鉄を主成分とするエッチング液、塩化第2銅を主成分とするエッチング液、硫酸+過酸化水素などのエッチング剤であり、このような導電性金属に対するエッチング剤は、導電性金属層20を優れた選択

性でエッチングして配線パターンを形成することができるが、この導電性金属層20と絶縁フィルム11との間にある基材金属層12に対してもかなりのエッチング機能を有している。従って、上記のような導電性金属エッチング剤を用いてエッチングを行うと、図1(F)および図2(F)に示されるように、絶縁フィルム11の表面に基材金属層12が数nm程度の極めて薄い層として残存する程度にまで、基材金属層12をエッチングすることができる。すなわち、基材金属層は配線パターンの間に極薄層を形成し、導電性金属層からなる配線パターンの下では、エッチングされずに、基材金属層が、形成されたのと同じ厚さを有している。

[0032] なお、上記のようにして配線パターンの形成の際に感光性樹脂からなる所望のパターン15は、上記のエッチング工程を経た後、次の工程に賦される前に、例えばアルカリ洗浄などにより除去される。

[0033] 本発明では、後述のようにして基材金属層12を所定の処理液で処理する前に、配線パターンを形成する導電性金属層20の表面および付番12で示す基材金属を、図1(G)のように、エッチングして、表面にある酸化物膜などを除去するマイクロエッチングを行うことが好ましい。このマイクロエッチングには、導電性金属に対するエッチング液として通常使用されているエッチング液を使用することができる。例えば、HClや H_2SO_4 のような酸洗に使用するエッチング液である。

[0034] 本発明では、上記のようにして導電性金属層20を選択的にエッチングし、必要によりマイクロエッチング(酸洗処理)を行った後、図1(H)に示すように、基材金属層を形成するNi及びNi-Cr合金などのNi合金を溶解可能な第1処理液で処理する。ここにNiを溶解するとは、Ni-Cr合金などのNi合金を溶解し、Ni残渣はほとんど残らないが、Ni以外の金属は一部残存する(Ni-Cr合金の場合Crが残存する)という意味である。

[0035] 本発明において、Niを溶解可能な第1処理液の例としては、各濃度5〜15重量%程度の硫酸・塩酸混合液を挙げることができる。

このNiを溶解可能な第1処理液を用いて処理することにより、基材金属層12に含有される金属の一部を除去する。このNiを溶解可能な第1処理液を用いた処理においては、処理温度は、通常は30〜55℃、好ましくは35〜45℃で、処理時間は、通

常は2〜40秒間、好ましくは2〜30秒間である。

- [0036] この処理により、例えば、図7に示すように、図7(A)における配線パターンの側面に残存する基材金属の突起21aおよびまたは配線間に残存する基材金属層21bは、図7(B)に示すように溶解、除去され、配線パターンを構成する基材金属層間の最短の間隔Wは広がる(図1(I), (J), 図2(I), (J)、図7など参照)。
- [0037] 配線ピッチによって基材金属層間の最短の間隔Wは異なるが、例えば、配線ピッチ $30\mu\text{m}$ (設計上のライン幅 $15\mu\text{m}$ 、スペース幅 $15\mu\text{m}$)の場合、この基材金属間の最短の間隔Wを電子顕微鏡写真(SEM写真)により実測すると、 $5\sim 18\mu\text{m}$ の範囲内になり、この間隔Wは設計スペース幅の33%〜120%であり、 $10\sim 16\mu\text{m}$ の範囲内になることが多い。また、例えば、配線ピッチ $100\mu\text{m}$ (設計上のライン幅 $50\mu\text{m}$ 、スペース幅 $50\mu\text{m}$)の場合、設計スペース幅の10〜120%の幅になることが多い。
- [0038] なお、配線パターンは、酸化防止、ICチップなどのボンディング時の合金層形成などのためにメッキされるが、配線パターンの基材金属層にメッキ層の厚さを加えた配線端部間の最短の距離Wが $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0039] また、ここで基材金属の突起21aが溶解、除去されるとは、配線ピッチによって異なるのであるが、配線ピッチ $30\mu\text{m}$ の場合、突起部の付け根部分の基材金属層と絶縁フィルムとの境界部から突起部の先端までのまでの距離は図7に“SA”で示されているが、この距離SAが $0\sim 6\mu\text{m}$ (設計スペース幅の0〜40%)、好ましくは $0\sim 5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0\sim 3\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0\sim 2\mu\text{m}$ となることをいい、この範囲内のものは、本発明では突起とはいわない。
- [0040] なお、図7(C)は、マイクロエッチングにより基材金属層を露出させた状態の配線基板の例を模式的に示すものである。
- このようにNiを溶解可能な第1処理液を用いた処理を行った後、過硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸+ H_2O_2 などのいずれかの溶液で、Cuパターンを選択的にマイクロエッチングして、導電性金属からなるパターンを選択的にわずかに溶解させる(後退させる)ことで基材金属層(シード層)をパターンのボトム部分から張り出した構造にする。しかしながら、このマイクロエッチング工程において、エッチング液との接触時間が長いと配線パターンを形成する導電性金属である銅の溶

出量が多くなり、配線パターン自体がやせ細ってしまうので、このマイクロエッチング工程におけるエッチング液と配線パターンとの接触時間は、通常は2〜60秒間、好ましくは10〜45秒間程度である。

[0041] このようにしてマイクロエッチング工程で、導電性金属層20を後退させた後、最後に、Crを溶解しかつ例えばポリイミド等の絶縁フィルムを溶解し得る第2処理液で配線パターンが形成されていない絶縁フィルム11の表層面を処理する。すなわち、本発明では、Niを溶解可能な第1処理液を用いた処理を行った後、さらに必要によりマイクロエッチングを行った後、基材金属層(シード層)として残存しているCrを一部溶解し、未溶解Cr層部分は、酸化・不働態化させる第2処理液を用いて処理することにより、基材金属層12の大部分を除去すると共に、この第2処理液は、絶縁フィルム11の表面に数十Å残存したCrを酸化し、不働態化することができる。従って、図1(I)および図2(I)に示されるように、この第2処理液を使用することにより、基材金属層12を除去し、残留Crを酸化して不働態化することができる。

[0042] ここで使用される第2処理液の例としては、過マンガン酸カリウム+KOH水溶液、重クロム酸カリウム水溶液、および、過マンガン酸ナトリウム+NaOH水溶液を挙げることができる。過マンガン酸カリウム+KOH水溶液を使用する場合、過マンガン酸カリウムの濃度は、通常は10〜60g/リットル、好ましくは25〜55g/リットルであり、KOHの濃度は、好ましくは10〜30g/リットルである。本発明では上記のような第2処理液を用いた処理においては、処理温度は、通常は40〜70℃、好ましくは50〜65℃で、処理時間は、通常は10〜60秒間、好ましくは15〜45秒間である。このような条件で処理することにより、配線パターンが形成されていない部分の表面の絶縁フィルム表面に残存する数Å〜数10Å厚さのCrは酸化・不働態化され絶縁抵抗が増大する。また、配線パターンの部分の基材金属層12および絶縁フィルム11は、導電性金属層20によって保護される。

[0043] そして、図3および図4に示すように、得られたプリント配線基板の配線パターンの下端部にある基材金属層12の上端部の幅W1は、導電性金属層20(スパッタリング銅層13を有する場合にはスパッタリング銅層)の下端部の幅W2よりも幅広に形成されており(W1−W2の値が、通常は0.1〜4.0μm、好ましくは0.4〜2.0μm幅

広に形成されており)、片側の基材金属層12の張り出し部分の幅W3が、通常は、基材金属層12の幅(断面幅)は、基材金属層12の張り出し部分の片側の幅W3は、導電性金属層の下端部の幅W2よりも、通常は $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ だけ広くすることが望ましい。

[0044] マイクロエッチング処理前後における配線の絶縁フィルムに沿った端部のSEM写真(FE-SEM写真)を図5および図6に示す。これらの図において、右下に白色部分が配線の導電性金属層(銅層)であり、図5の状態からマイクロエッチング処理を行うことにより、ほぼ一定寸法にコントロールされた段差が形成され、図6に示すように基材金属層がほぼ均一に($W3=\text{約}0.4\mu\text{m}$)露出するようになる(図中、左下から右上への帯状部分)。なお、マイクロエッチング後のSEMで配線パターン間に独立して残存するNiは確認されなかったが、Crはわずかに検知された。

[0045] 上記のように配線パターンを形成した後、形成されたそれぞれの配線パターンの側壁下部に形成された少なくとも基材金属を隠蔽するように隠蔽メッキ処理をすることが好ましい。すなわち、図1(J)および図2(J)、図3および図4に示すように、本発明のプリント配線基板では、配線パターンを形成した後、ソルダーレジスト層を形成する前に、配線パターンの下端部にある基材金属層12の露出部分を隠蔽メッキ層16で隠蔽してもよい。この隠蔽メッキ層16は、少なくとも、配線パターンの下端部にある基材金属層12を隠蔽すればよく、配線パターン全体に隠蔽メッキ層16を形成することもできる。このようにして形成される隠蔽メッキ層は、スズメッキ層、金メッキ層、ニッケル-金メッキ層、ハンダメッキ層、鉛フリーハンダメッキ層、Pdメッキ層、Niメッキ層、Znメッキ層、および、Crメッキ層よりなる群から選ばれる少なくとも一種類のメッキ層であればよく、特に本発明では、スズメッキ層、金メッキ層、ニッケルメッキ層、ニッケル-金メッキ層が好ましい。また、後述するように、メッキ前に部分的にパターンをソルダーレジストで被覆した後、露出部分を前記の金属でメッキしてもよい。

[0046] このような隠蔽メッキ層の厚さは、メッキの種類によって適宜選択することができるが、メッキ層の厚さを、通常は $0.005\sim 5.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲内の厚さに設定される。また、全面にメッキし、ソルダーレジストを部分印刷し、その後さらに露出する部分に再度同一の金属をメッキしてもよい。このような厚さの隠蔽メ

キ層を形成することによっても、基材金属層12からのマイグレーションは発生しない。このような隠蔽メッキ層は、電解メッキ法あるいは無電解メッキ法などにより形成することができる。

- [0047] このようにして配線パターンを隠蔽メッキ処理することにより、配線パターンの絶縁基板側にある不働態化した基材金属層の表面が隠蔽メッキ層により隠蔽され、異種金属間で電位差が生じても、線間の絶縁抵抗が充分高いため、基材金属層からのマイグレーションの発生を有効に防止できる。また、上記のようにして形成される隠蔽メッキとしてスズメッキを用いた場合であっても、下地となる基材金属層12は不働態化されているので、スズメッキ層からホイスカが発生することはない。
- [0048] このように配線パターンを形成する基材金属層の側面を隠蔽メッキ処理して隠蔽した後、あるいはメッキなしの状態で、この配線パターンの端子部分が露出するようにソルダーレジストインクを塗布して、硬化させることにより、ソルダーレジスト層を形成する。
- [0049] こうしてソルダーレジスト層を形成した後、このソルダーレジスト層から露出した端子部分をメッキする。この場合、通常メッキ処理は電子部品との接合のために行われるもので、この処理により得られるメッキ層は、内部接続端子の表面、および、プリント配線基板に形成された外部接続端子の表面に形成されるものである。
- [0050] なお、メッキ層は、ソルダーレジスト層を形成する前に配線パターン全体に形成したメッキ層からなってもよく、また配線パターン全面に第1のメッキ層を形成し、端子部以外にソルダーレジスト層を形成した後にこの端子部のみに第2のメッキ層を形成したものであってもよい。
- [0051] このようなメッキ層としては、無電解スズメッキ、電解スズメッキ、ハンダメッキ、ニッケルメッキ、ニッケル-金メッキ、Cu-Snメッキ、および、Sn-Biメッキを挙げることができる。このメッキ層は、配線パターンを形成する基材金属層を隠蔽するための隠蔽メッキ層と同一であっても異なってもよい。隠蔽メッキが基材金属層を十分に覆っていないく、ポーラスであったりあるいはメッキ層が極めて薄くかつポーラスであってもこの処理により、マイグレーションは発生しない。なお、配線パターン全体に形成される隠蔽メッキ層を、通常のボンディングなどのためのメッキ層として併用することもできる。

[0052] このようにして形成されるメッキ層の厚さは、通常は $0\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0\sim 3\mu\text{m}$ である。

また、ここにおけるメッキ層は、ソルダーレジスト層のキュアなどのために加熱により、基材金属層および／または導電性金属層と接触している面側は、これらの金属と合金化が進む場合がある。例えば、スズメッキ層を形成した場合、導電性金属銅(特に銅層)との界面ではCu-Sn合金層が形成される。しかしながら、端子部に設けられるメッキ層の外部電極などと接合される最表面は合金化が進んでいなければ、元の金属組成の状態が保たれる。また、上記のようにしてスズメッキ層を形成した場合であっても、下地となる基材金属層12は不働態化されているので、この部分からのスズメッキ層からホイスカが発生することはない。

[0053] このようにしてメッキ層を形成した後、内部接続端子に電子部品を電氣的に接続し、さらにこの電子部品を樹脂で被覆することにより、本発明の回路装置を得ることができる。

このように、本発明のプリント配線基板あるいは回路装置は、マイグレーションなどによって配線パターン間の電気抵抗値が変動することが著しく少ない。すなわち、本発明のプリント配線基板および回路装置は、マイグレーションなどが生じにくく、長時間電圧を印加し続けた後の絶縁抵抗と、電圧を印加する前の絶縁抵抗との間に実質的な変動が認められず、プリント配線基板として非常に高い信頼性を有する。

[0054] 本発明のプリント配線基板は、配線パターン(あるいはリード)の幅が $30\mu\text{m}$ 以下、好適には $25\sim 5\mu\text{m}$ の幅の配線パターンを有し、またピッチ幅が $50\mu\text{m}$ 以下、好適には $40\sim 10\mu\text{m}$ のピッチ幅を有するプリント配線基板に適している。このようなプリント配線基板には、プリント回路基板(PWB)、TAB(Tape Automated Bonding)テープ、COF(Chip On Film)、CSP(Chip Size Package)、BGA (Ball Grid Array)、 μ -BGA(μ - Ball Grid Array)、FPC(Flexible Printed Circuit)などがある。また、上述の説明では、本発明のプリント配線基板は、絶縁フィルムであるポリイミドフィルムの表面に配線パターンが形成されたものであったが、この配線パターンの一部に電子部品が実装されていてもよい。また、このようにして実装された電子部品が通常は封止樹脂で封止されて、回路装置を形成する。

[0055] 次に本発明のプリント配線基板およびその方法について、具体的に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、以下に記載する実施例および比較例における絶縁抵抗値は全て恒温恒湿槽外における室温での測定値である。

実施例 1

[0056] 平均厚さ $38\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、ユーピレックスS)の一方の表面を逆スパッタにより粗化处理した後、以下の条件でニッケル・クロム合金をスパッタリングして平均厚さ 40nm のクロム・ニッケル合金層を形成して基材金属層とした。

[0057] すなわち、スパッタリング条件を、 $38\mu\text{m}$ 厚ポリイミドフィルムを 100°C で $3\times 10^{-5}\text{Pa}$ で10分間処理し、脱ガスした後 $100^\circ\text{C}\times 0.5\text{Pa}$ に設定してクロム・ニッケル合金のスパッタリングを行った。

[0058] 上記のようにして形成された基材金属層上に、さらに銅を $100^\circ\text{C}\times 0.5\text{Pa}$ の条件でスパッタして平均厚さ 300nm のスパッタリング銅層を形成した。

上記のようにして形成されたスパッタリング銅層の表面に、電気メッキ法により、銅を析出させて厚さ $8\mu\text{m}$ の電解銅層(電気メッキ銅層)を形成した。

[0059] こうして形成された電解銅層の表面に感光性樹脂を塗布し、露光・現像して、配線ピッチが $30\mu\text{m}$ (ライン幅; $15\mu\text{m}$ 、スペース幅; $15\mu\text{m}$)となるように櫛形電極のパターンを形成し、このパターンをマスキング材として、銅層を、 HCl ; $100\text{g}/\text{リットル}$ を含む濃度12%の塩化第2銅エッチング液を用いて30秒間エッチングして配線パターンを製造した。

[0060] $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で $40^\circ\text{C}\times 30$ 秒間処理し、配線パターン上の感光性樹脂で形成されたマスキング材を除去し、次いで酸洗液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液で $30^\circ\text{C}\times 10$ 秒処理し、銅層と基材金属層(Ni-Cr合金)とを酸洗した。

[0061] 次に、第1処理液である $17\text{g}/\text{リットル}$ の HCl と、 $17\text{g}/\text{リットル}$ の H_2SO_4 とを含む溶液を用いて、フィルムキャリアを $50^\circ\text{C}\times 30$ 秒かけて処理し、Ni-Cr合金からなる基材金属層のNiを溶解した。

[0062] 次いで、マイクロエッチング液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ でCu導体を $0.3\mu\text{m}$ (W3)の幅で溶解した(Cu導体の後退)。

さらに、第2処理液として40g／リットルの過マンガン酸カリウム＋20g／リットルのKOH溶液を用いて、65℃で30秒間処理して基材金属層中に含有されるCrを溶解した。この第2処理液は、基材金属層中のクロムを溶解除去すると共に、わずかに残存するクロムを酸化し不動態化することができる。

[0063] 上記のようにして配線パターンを形成した後、形成された配線パターンに厚さ0.01 μ m厚さで無電解スズメッキを施した。

さらに、上記のようにしてスズメッキ層により配線パターンを隠蔽した後、接続端子および外部接続端子を露出するようにソルダーレジスト層を形成した。

[0064] その後、ソルダーレジスト層から露出している内部接続端子および外部接続端子に、0.5 μ m厚のSnメッキを行い加熱して所定の純Sn層(Snメッキトータル厚;0.51 μ m、純Sn層厚;0.25 μ m)を形成した。Snメッキ後にFE-SEMで無作為に場所を変えて10箇所観察したところ、配線の基材金属間の最短距離は15.5 μ mであり、基材金属層の突起や線間に独立して存在する基材金属層は観察されなかった。

[0065] こうして楕形電極が形成されたプリント配線基板を85℃85%RHの条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。この導通試験は促進試験であり、短絡が生ずるまでの時間が、例えば絶縁抵抗値が $1 \times 10^8 \Omega$ 未満になるまでの時間が、1000時間に満たないものは、一般的な基板として使用することはできない。また、絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く、 $4 \times 10^{14} \Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $2 \times 10^{14} \Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

[0066] 結果を表1に示す。

実施例 2

[0067] 平均厚さ38 μ mのポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、ユーピレックスS)の一方の表面を逆スパッタにより粗化处理した後、以下の条件でニッケル・クロム合金をスパッタリングして平均厚さ40nmのクロム・ニッケル合金層を形成して基材金属層とした。

[0068] すなわち、スパッタリング条件を、38 μ m厚ポリイミドフィルムを100℃で 3×10^{-5} Paで10分間処理し、脱ガスした後100℃ \times 0.5Paに設定してクロム・ニッケル合金のスパッタリングを行った。

[0069] 上記のようにして形成された基材金属層上に、電気メッキ法により、銅を析出させて厚さ $8\mu\text{m}$ の電解銅層(電気メッキ銅層＝導電性金属層)を形成した。

こうして形成された電解銅層の表面に感光性樹脂を塗布し、露光・現像して、配線ピッチが $30\mu\text{m}$ (ライン幅; $15\mu\text{m}$ 、スペース幅; $15\mu\text{m}$)となるように櫛形電極のパターンを形成し、このパターンをマスクング材として、銅層を、 HCl ; $100\text{g}/\text{リットル}$ を含む濃度12%の塩化第2銅エッチング液を用いて30秒間エッチングして配線パターンを製造した。

[0070] $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で $40^\circ\text{C} \times 30$ 秒間処理し、配線パターン上の感光性樹脂で形成されたマスクング材を除去し、次いで酸洗液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液で $30^\circ\text{C} \times 10$ 秒処理し、銅層と基材金属層(Ni-Cr合金)とを酸洗した。

[0071] 次に、第1処理液である $17\text{g}/\text{リットル}$ の HCl と、 $17\text{g}/\text{リットル}$ の H_2SO_4 とを含む溶液を用いて、フィルムキャリアを $50^\circ\text{C} \times 30$ 秒かけて処理し、Ni-Cr合金からなる基材金属層のNiを溶解した。

[0072] 次いで、マイクロエッチング液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ でCu導体を $0.3\mu\text{m}$ (W3)の幅で溶解した(Cu導体の後退)。

さらに、第2処理液として $40\text{g}/\text{リットル}$ の過マンガン酸カリウム+ $20\text{g}/\text{リットル}$ の KOH 溶液を用いて、 65°C で30秒間処理して基材金属層中に含有されるCrを溶解した。この第2処理液は、基材金属層中のクロムを溶解除去すると共に、わずかに残存するクロムを酸化し不働態化することができる。

[0073] 上記のようにして配線パターンを形成した後、形成された配線パターンに厚さ $0.01\mu\text{m}$ 厚さで無電解スズメッキを施した。

さらに、上記のようにしてスズメッキ層により配線パターンを隠蔽した後、接続端子および外部接続端子を露出するようにソルダーレジスト層を形成した。

[0074] その後、ソルダーレジスト層から露出している内部接続端子および外部接続端子に、 $0.5\mu\text{m}$ 厚のSnメッキを行い加熱して所定の純Sn層(Snメッキトータル厚; $0.51\mu\text{m}$ 、純Sn層厚; $0.25\mu\text{m}$)を形成した。Snメッキ後にFE-SEMで無作為に場所を変えて10箇所観察したところ、配線の基材金属間の最短距離は $15.5\mu\text{m}$ であり、基材金属層の突起や線間に独立して存在する基材金属層は観察されなかった。

[0075] こうして楕形電極が形成されたプリント配線基板を85°C85%RHの条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く、 $4 \times 10^{14} \Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $3 \times 10^{14} \Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

[0076] 結果を表1に示す。

実施例 3

[0077] 実施例1において、平均厚さ75 μm のポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、ユーピレックスS)を使用し、ポリイミドフィルムの一方の表面を逆スパッタにより粗化处理した後、実施例1と同様にして、ニッケル・クロム合金をスパッタリングして平均厚さ30nmのクロム・ニッケル合金層を形成して基材金属層とした。

[0078] 上記のようにして形成された基材金属層上に、実施例1と同様にして、銅をスパッタして平均厚さ200nmのスパッタリング銅層を形成した。

上記のようにして形成されたスパッタリング銅層の表面に、電気メッキ法により、銅を析出させて厚さ8 μm の電解銅層を形成した。

[0079] こうして形成された銅層の表面に感光性樹脂を塗布し、露光・現像して、配線ピッチが30 μm となるように楕形電極のパターンを形成し、このパターンをマスキング材として、銅層をHCl; 100g/リットルを含む濃度12%の塩化第2銅エッチング液を用いて30秒間エッチングして配線パターンを製造した。

[0080] $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で40°C×30秒間処理し、配線パターン上の感光性樹脂で形成されたマスキング材を除去し、次いで酸洗液としてHCl溶液を使用して、30°C×10秒処理し、銅層と基材金属層(Ni-Cr合金)とを酸洗した。

[0081] 次に、第1処理液である濃度13g/リットルのHCl+13g/リットルの H_2SO_4 を含む溶液を用いて、55°C×20秒間かけてNi-Cr合金からなる基材金属層のNiを溶解した。

[0082] 次いで、マイクロエッチング液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて、30°C×10秒間Cuを深さ方向にエッチング(W3=0.5 μm)した。

さらに、第2処理液として、40g/リットルの $\text{KMnO}_4 + 20\text{g/リットル}$ のKOH溶液を

用いて65℃で30秒間処理した。

- [0083] 上記のようにして配線パターンを形成した後、接続端子および外部接続端子を露出するようにソルダーレジスト層を形成した。

他方、ソルダーレジスト層から露出している内部接続端子および外部接続端子に、0.45 μm 厚のSnメッキを行い加熱して所定の純Sn層(純Sn層厚さ;0.2 μm)を形成した。Snメッキ後にFE-SEMで無作為に場所を変えて10箇所観察したところ、配線の基材金属間の最短距離は16.0 μm であり、基材金属層の突起や線間に独立して残存する基材金属層は観察されなかった。

- [0084] こうして楕形電極が形成されたプリント配線基板を85℃85%RHの条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。また、絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く $5 \times 10^{14} \Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $3 \times 10^{14} \Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

- [0085] 結果を表1に示す。

実施例 4

- [0086] 実施例2において、平均厚さ75 μm のポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、ユーピレックスS)を使用し、ポリイミドフィルムの一方の表面を逆スパッタにより粗化处理した後、実施例1と同様にして、ニッケル・クロム合金をスパッタリングして平均厚さ30nmのクロム・ニッケル合金層を形成して基材金属層とした。

- [0087] 上記のようにして形成されたスパッタリング銅層の表面に、電気メッキ法により、銅を析出させて厚さ8 μm の電解銅層(導電性金属層)を形成した。

こうして形成された銅層の表面に感光性樹脂を塗布し、露光・現像して、配線ピッチが30 μm となるように楕形電極のパターンを形成し、このパターンをマスクング材として、銅層をHCl;100g/リットルを含む濃度12%の塩化第2銅エッチング液を用いて30秒間エッチングして配線パターンを製造した。

- [0088] $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液で40℃×30秒間処理し、配線パターン上の感光性樹脂で形成されたマスクング材を除去し、次いで酸洗液としてHCl溶液を使用して、30℃×10秒処理し、銅層と基材金属層(Ni-Cr合金)とを酸洗した。

[0089] 次に、第1処理液である濃度13g／リットルのHCl+13g／リットルの H_2SO_4 を含む溶液を用いて、 $55^\circ\text{C} \times 20$ 秒間かけてNi-Cr合金からなる基材金属層のNiを溶解した。

[0090] 次いで、マイクロエッチング液として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_4$ を用いて、 $30^\circ\text{C} \times 10$ 秒間Cuを深さ方向にエッチング($W3=0.5\mu\text{m}$)した。

さらに、第2処理液として、40g／リットルの KMnO_4 +20g／リットルのKOH溶液を用いて 65°C で30秒間処理した。

[0091] 上記のようにして配線パターンを形成した後、接続端子および外部接続端子を露出するようにソルダーレジスト層を形成した。

他方、ソルダーレジスト層から露出している内部接続端子および外部接続端子に、 $0.45\mu\text{m}$ 厚のSnメッキを行い加熱して所定の純Sn層(純Sn層厚さ; $0.2\mu\text{m}$)を形成した。Snメッキ後にFE-SEMで無作為に場所を変えて10箇所観察したところ、配線の基材金属間の最短距離は $16.0\mu\text{m}$ であり、基材金属層の突起や線間に独立して残存する基材金属層は観察されなかった。

[0092] こうして楕形電極が形成されたプリント配線基板を $85^\circ\text{C} 85\%\text{RH}$ の条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。また、絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く $5 \times 10^{14}\Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $2 \times 10^{14}\Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

[0093] 結果を表1に示す。

実施例 5

[0094] 実施例1において、マイクロエッチングによりCu導体を深さ方向に $1.0\mu\text{m}$ 溶解した以外は同様にしてプリント配線基板を製造した。

こうして楕形電極が形成されたプリント配線基板を $85^\circ\text{C} 85\%\text{RH}$ の条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。また、絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く $6 \times 10^{14}\Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $5 \times 10^{14}\Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

[0095] 結果を表1に示す。

実施例 6

[0096] 実施例2において、マイクロエッチングによりCu導体を深さ方向に $1.0\mu\text{m}$ 溶解した以外は同様にしてプリント配線基板を製造した。

こうして櫛形電極が形成されたプリント配線基板を 85°C 85%RHの条件で40Vの電圧を印加して1000時間導通試験(HHBT)を行った。また、絶縁信頼試験前の絶縁抵抗は比較例に比較して高く $6 \times 10^{14}\Omega$ であり、絶縁信頼性試験後に測定した絶縁抵抗は $5 \times 10^{14}\Omega$ であり、両者の間に電圧を印加したことに伴う絶縁抵抗の実質的な差は認められなかった。

[0097] 結果を表1に示す。

〔比較例1〕

厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、商品名「カプトン100EN」)の片面を、30%ヒドラジン-KOH水溶液中で60秒間処理した。その後、純水で10分間洗浄し室温で乾燥させた。このポリイミドフィルムを、真空蒸着装置に設置し、プラズマ処理後、スパッタリングにてNi・Cr合金を40nm蒸着し、さらに、メッキ法で銅を $8\mu\text{m}$ 成膜して金属被覆ポリイミド基板を得た。

[0098] 得られた基板を塩化第2鉄溶液 40°Be (ボーメ)を用いて $40\mu\text{m}$ ピッチ(ライン幅 $20\mu\text{m}$ 、スペース幅 $20\mu\text{m}$)の櫛形パターンを形成し、 35°C の過マンガン酸カリウム0.5重量%、水酸化カリウム0.5重量%水溶液で洗浄後、水洗、乾燥し、 85°C 85%RH雰囲気恒温恒湿槽内で、サンプルに40Vのバイアスをかけて絶縁信頼性試験(HHBT)を行ったところ、保持時間は1000時間以上であり、絶縁信頼性試験開始時の絶縁抵抗は $5 \times 10^{12}\Omega$ であったが、1000時間経過後の絶縁抵抗は $2 \times 10^{10}\Omega$ に低下しており、長時間電圧を印加することにより経時的に絶縁抵抗の低下が見られた。

[0099] [表1]

	ポリイミド	基材金属層	スパッタリング層		銅メッキ層		エッチング剤				隠蔽メッキ層	HHBT 1000 時間経過 後の絶縁抵抗
			金属	厚さ	金属	厚さ	Cu	第 1 処理液	マイクロエッチング Cu 層処理深さ	第 2 処理液		
実施例 1	38 μ m	40nm	銅	300nm	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	15%HCl+ 15%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 0. 3 μ m	KMnO ₄ + KOH	Sn 0. 01 μ m	2 × 10 ¹⁴ Ω
実施例 2	38 μ m	40nm	—	—	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	15%HCl+ 15%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 0. 3 μ m	KMnO ₄ + KOH	Sn 0. 01 μ m	3 × 10 ¹⁴ Ω
実施例 3	75 μ m	30nm	銅	200nm	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	12%HCl+ 12%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 0. 5 μ m	KMnO ₄ + KOH	なし	3 × 10 ¹⁴ Ω
実施例 4	75 μ m	30nm	—	—	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	12%HCl+ 12%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 0. 5 μ m	KMnO ₄ + KOH	なし	2 × 10 ¹⁴ Ω
実施例 5	50 μ m	40nm	銅	300nm	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	15%HCl+ 15%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 1. 0 μ m	KMnO ₄ + KOH	Sn 0. 01 μ m	5 × 10 ¹⁴ Ω
実施例 6	50 μ m	40nm	—	—	電解銅	8 μ m	塩化第 2 銅	15%HCl+ 15%H ₂ SO ₄	K ₂ S ₂ O ₈ +H ₂ SO ₄ 1. 0 μ m	KMnO ₄ + KOH	Sn 0. 01 μ m	5 × 10 ¹⁴ Ω
比較例 1	25 μ m	40nm	銅	300nm	電解銅	8 μ m	塩化第 2 鉄	なし	KMnO ₄ +KOH		なし	2 × 10 ¹⁰ Ω

産業上の利用可能性

- [0100] 上記のように本発明のプリント配線基板は、配線パターンを形成する基材金属層の側面が、メッキ層で隠蔽されているので、この基材金属層からマイグレーションが発生しにくい。さらにこのようなプリント配線基板に電子部品を実装した回路装置は、配線パターン間で長期間安定した絶縁状態が維持される。
- [0101] また、長時間電圧を印加し続けることによっても配線パターン間の絶縁抵抗は変動せず、経時的に見て電氣的に非常に安定したプリント配線基板が得られる。

請求の範囲

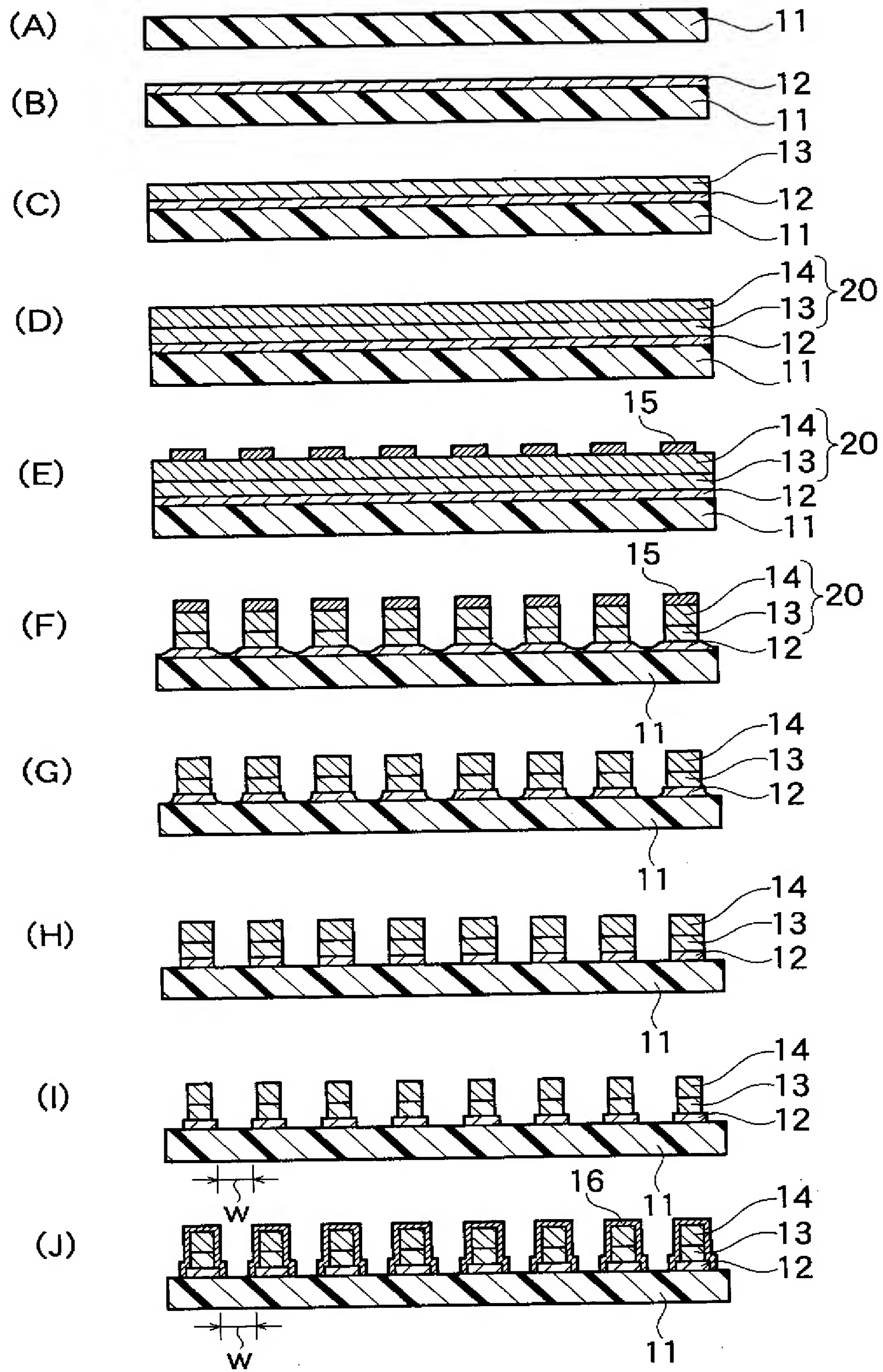
- [1] 絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に、基材金属層と該基材金属層上に形成された導電性金属層とからなる配線パターンを有するプリント配線基板であって、
該配線パターンの断面における導電性金属層の下端部の幅が、該断面における基材金属層の上端部の幅よりも小さいことを特徴とするプリント配線基板。
- [2] 上記絶縁フィルムに形成された最狭間隔部分における隣接する配線パターンとの平均距離が5〜40 μm の範囲内にあり、絶縁フィルムに接して配線パターンを構成する基材金属層は、導電性金属層からなる配線パターンの周囲を縁取るように輪郭状に張り出すと共に、該輪郭状に張り出した基材金属層からなる配線パターンには不連続な突起が形成されておらず、且つ、各配線パターン間の絶縁フィルム上には、独立した基材金属層が実質的に残存していないことを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [3] 上記基材金属層が、2種以上の異なる特性を有する金属からなる合金または積層体からなることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [4] 上記基材金属層が、Niおよび／またはCrを含有する層、またはこれらの合金層である請求項第3項記載のプリント配線基板。
- [5] 上記配線パターンの断面形状が、基材金属層による段部を有し、この基材金属層による段部が導電性金属層の配線パターン周囲に輪郭状に張り出すように形成されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [6] 上記配線パターンの断面における導電性金属層の下端部(ボトム)の幅が、該断面における輪郭状基材金属層を含む導電性金属層下端部の幅よりも0.1〜4 μm の範囲内で小さく形成されている請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [7] 上記配線パターンの周囲に輪郭状に張り出して露出する基材金属層の表面が、隠蔽メッキ層で被覆されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [8] 上記隠蔽メッキ層が、スズメッキ層、金メッキ層、ニッケル-金メッキ層、ハンダメッキ層、鉛フリーハンダメッキ層、Pdメッキ層、Niメッキ層、Znメッキ層、および、Crメッキ層よりなる群から選ばれる少なくとも一種類のメッキ層であることを特徴とする請求項第7項記載のプリント配線基板。

- [9] 上記配線パターンの表面全体にメッキ層が形成されていると共に、配線パターン上に、その端子部を除いてソルダーレジスト層が形成されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [10] 上記配線パターンの表面全体にメッキ層が形成されていると共に、配線パターン上に、その端部を除いてソルダーレジスト層が形成され、該端子部にさらに第2のメッキ層が形成されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [11] 上記配線パターン上に、その端子部を除いてソルダーレジスト層が形成され、該ソルダーレジスト層から露出した端子部にメッキ層が形成されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [12] 上記基材金属層の表面に、スパッタリング銅層を介して導電性金属層が形成されていることを特徴とする請求項第1項記載のプリント配線基板。
- [13] 絶縁フィルムの少なくとも一方の表面に基材金属層を析出させた後、該基材金属層表面に導電性金属を析出させて導電性金属層を形成し、次いで、基材金属層と導電性金属層とを選択的にエッチングして配線パターンを形成する工程を有するプリント配線基板の製造方法であり、該基材金属層と導電性金属層とを、導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属を溶解する第1処理液と接触させ、次いで導電性金属を選択的に溶解するマイクロエッチング液と接触させた後、第1処理液とは異なる化学組成を有し、且つ導電性金属に対するよりも基材金属層形成金属に対して高い選択性で作用する第2処理液と接触させることを特徴とするプリント配線基板の製造方法。
- [14] 上記第2処理液が、基材金属層を選択的に溶解除去すると共に、残存する基材金属層形成金属を不働態化するものであることを特徴とする請求項第13項記載のプリント配線基板の製造方法。
- [15] 上記導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて形成された配線パターンを、第1処理液と接触する前にマイクロエッチングすることを特徴とする請求項第13項記載のプリント配線基板の製造方法。
- [16] 絶縁フィルムの少なくとも一方の表面にNiおよびCrを含む基材金属層を析出させた後、該基材金属層表面に導電性金属を析出させて導電性金属層を形成し、次い

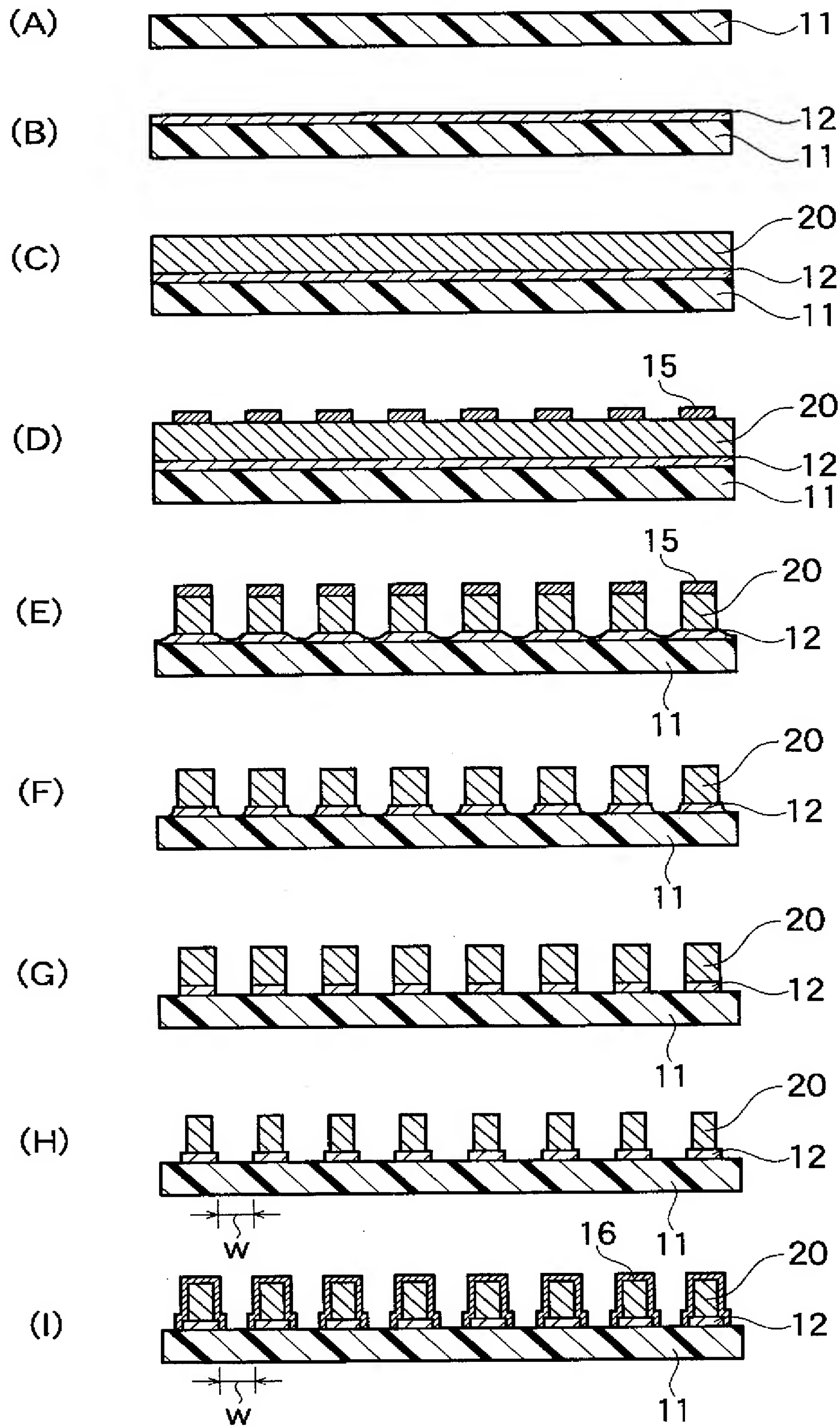
で、基材金属層と導電性金属層とを選択的にエッチングして配線パターンを形成する工程を有するプリント配線基板の製法であり、該基材金属層と導電性金属層とを、導電性金属を溶解するエッチング液と接触させて、配線パターンを形成した後、基材金属層を形成する金属のうち、Niを溶解する第1処理液と接触させ、次いで、該形成された配線パターンを、導電性金属を溶解するマイクロエッチング液と接触させて導電性金属層を後退させ配線パターンの周囲に輪郭状に基材金属層を露出させた後、Crを溶解させるか、または残存した僅かなCrを不導体膜に変化させる第2処理液と接触させることを特徴とする請求項第13項記載のプリント配線基板の製造方法。

- [17] 上記配線パターンを第2処理液と接触させた後、該配線パターンの少なくとも基材金属層を被覆するように隠蔽メッキ層を形成することを特徴とする請求項第13項記載のプリント配線基板の製造方法。
- [18] 上記隠蔽メッキ層が、スズメッキ層、金メッキ層、ニッケル-金メッキ層、ハンダメッキ層、鉛フリーハンダメッキ層、Pdメッキ層、Niメッキ層、Znメッキ層、および、Crメッキ層よりなる群から選ばれる少なくとも一種類のメッキ層であることを特徴とする請求項第17項記載のプリント配線基板の製造方法。
- [19] 上記基材金属の表面に、スパッタリング銅層を介して、導電性金属層が形成されていることを特徴とする請求項第13項記載のプリント配線基板の製造方法。
- [20] 上記請求項第1項記載のプリント配線基板に、電子部品が実装されている回路装置。

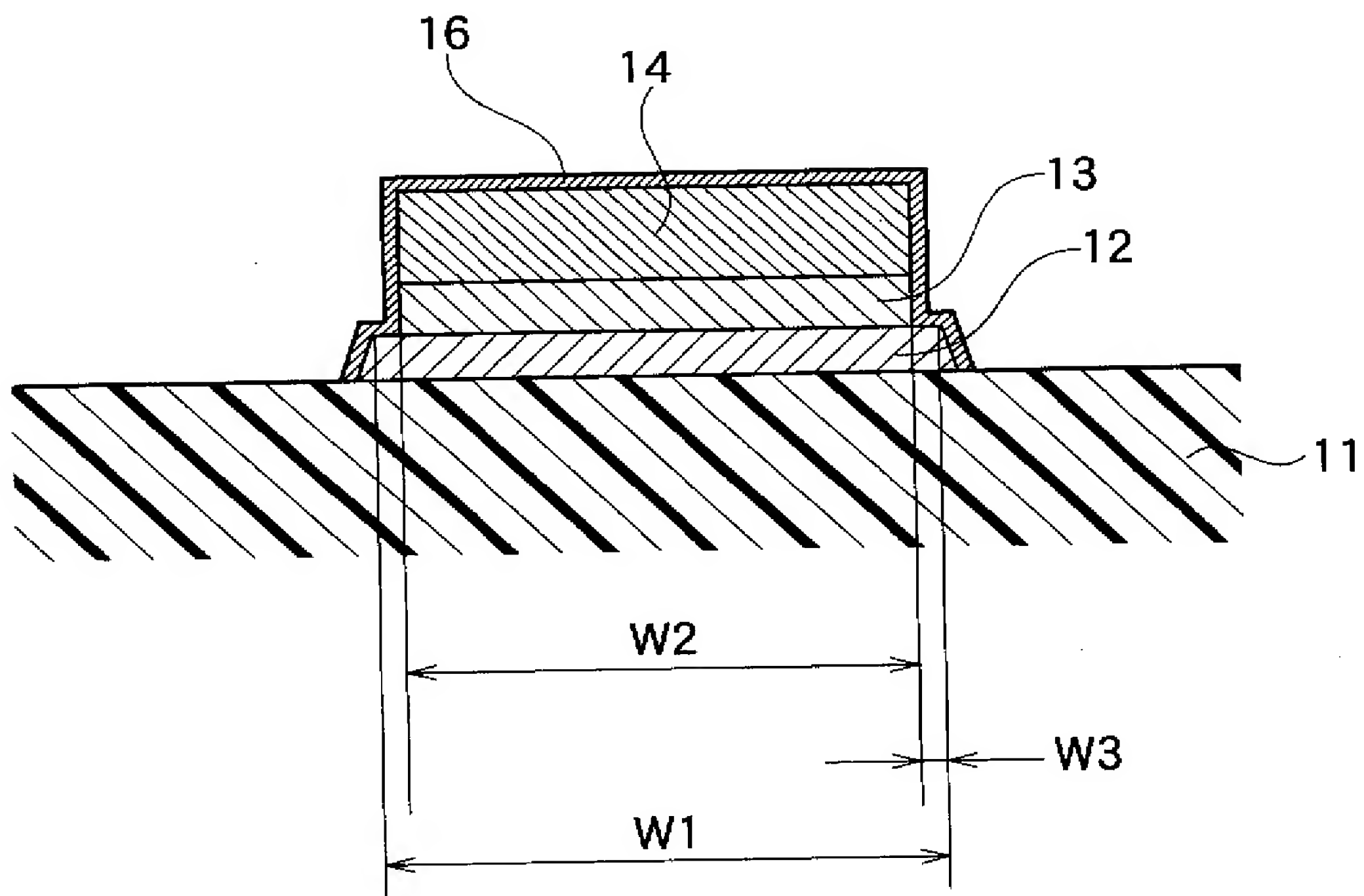
[図1]



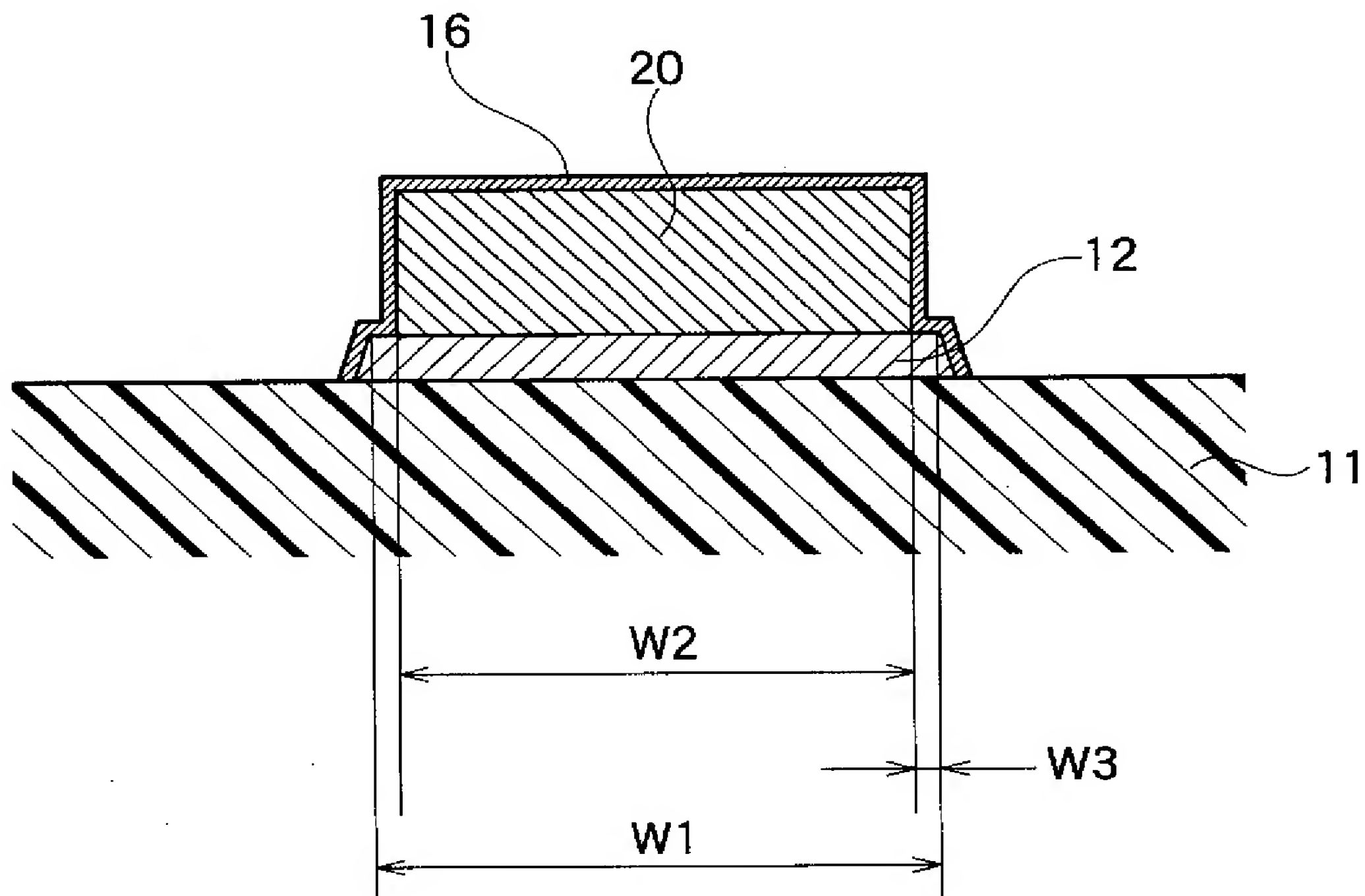
[図2]



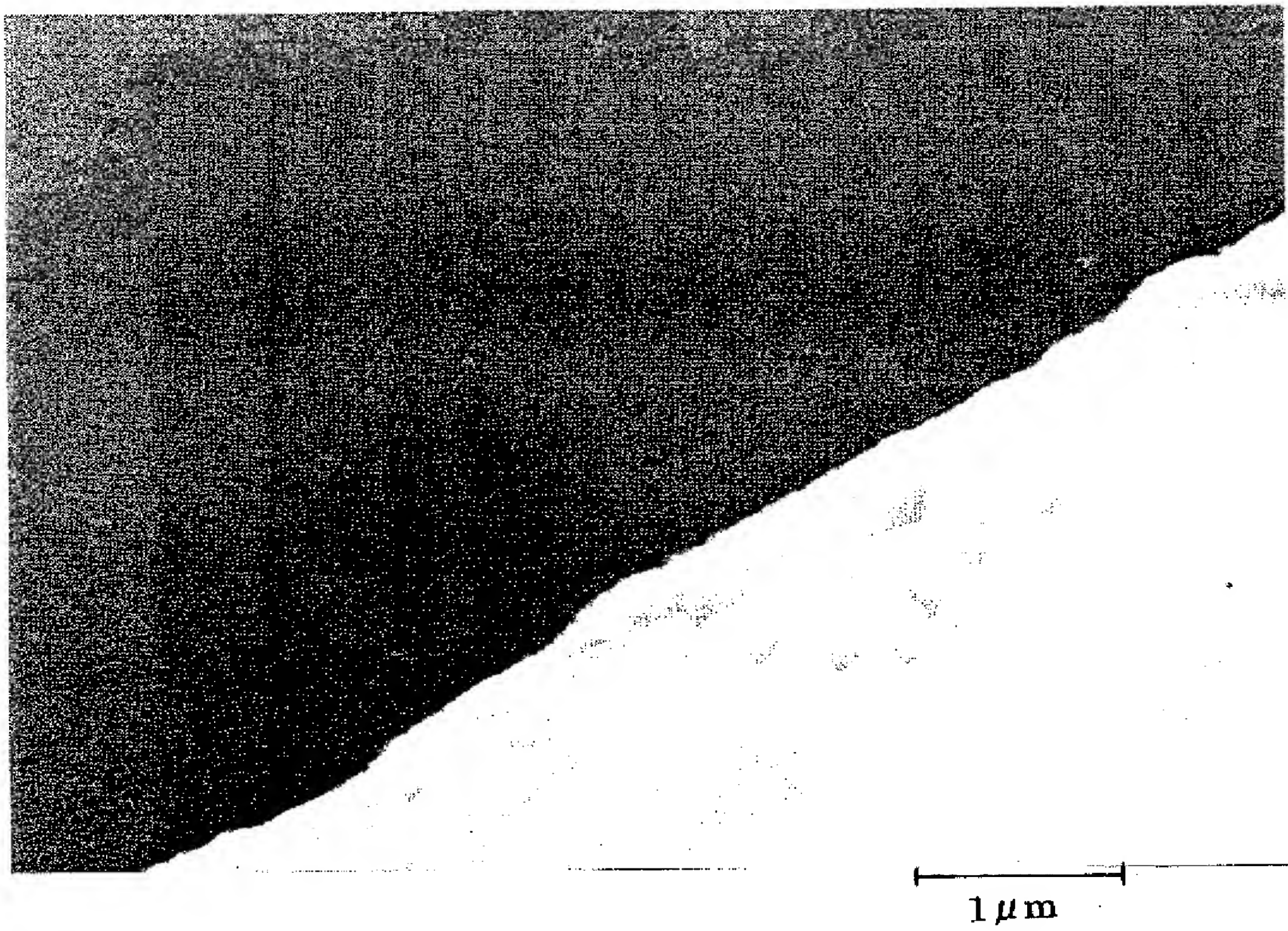
[図3]



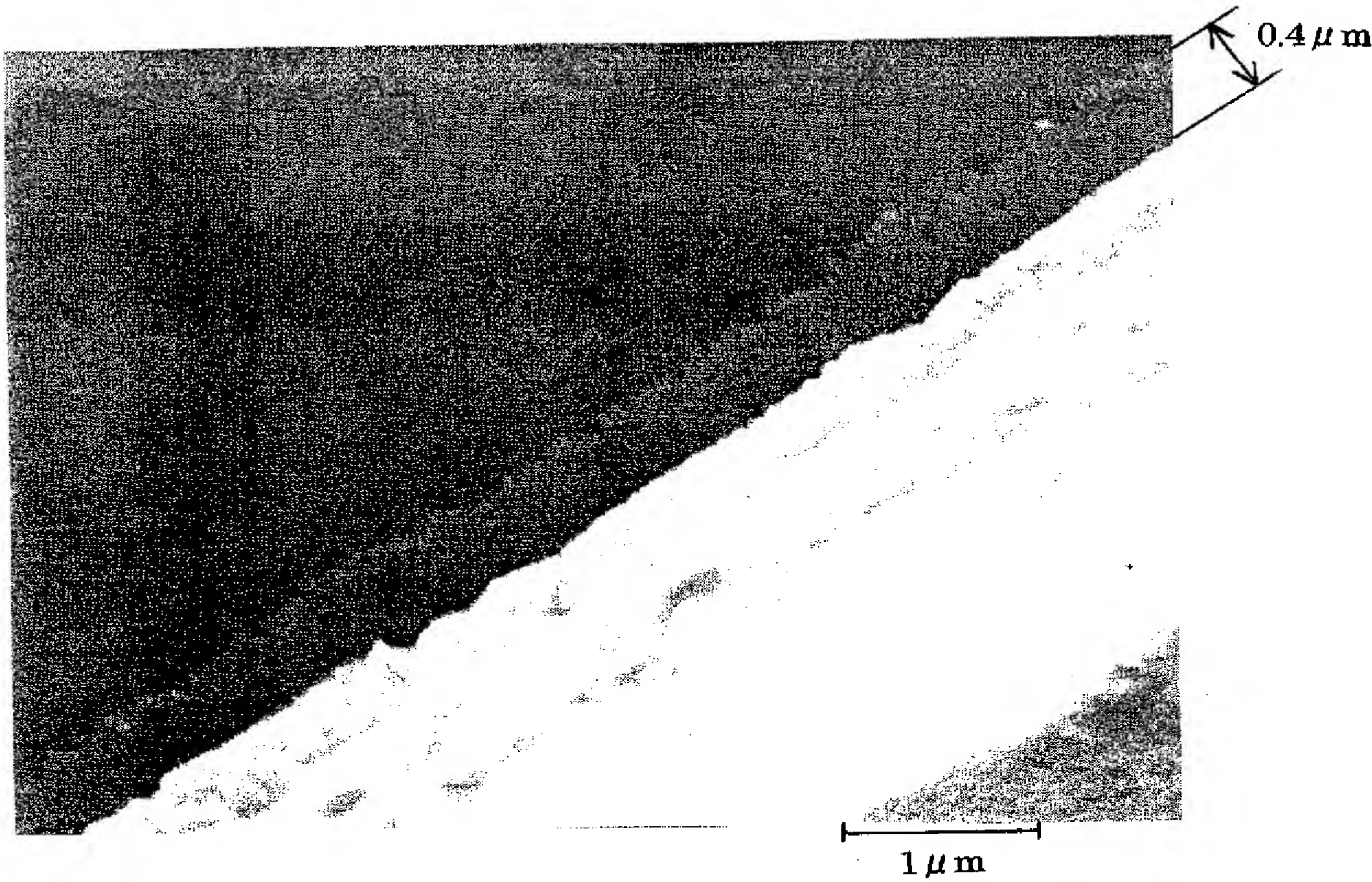
[図4]



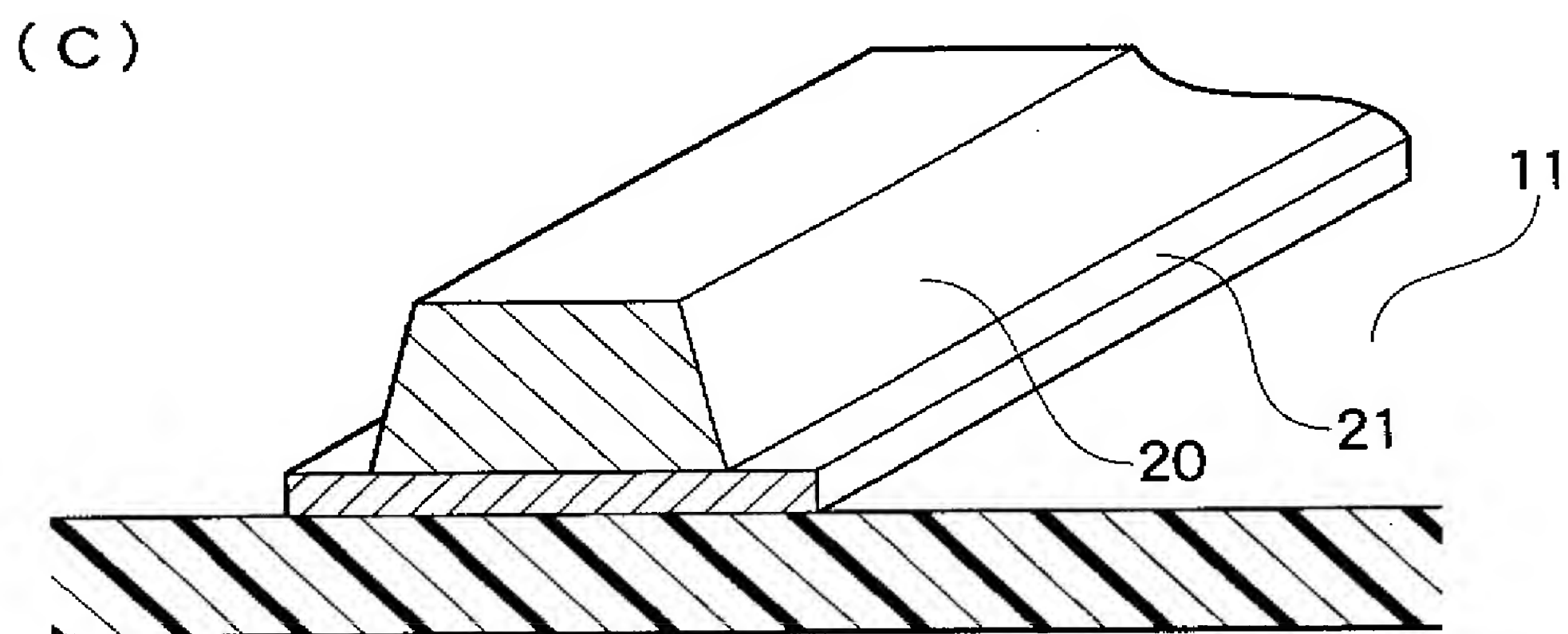
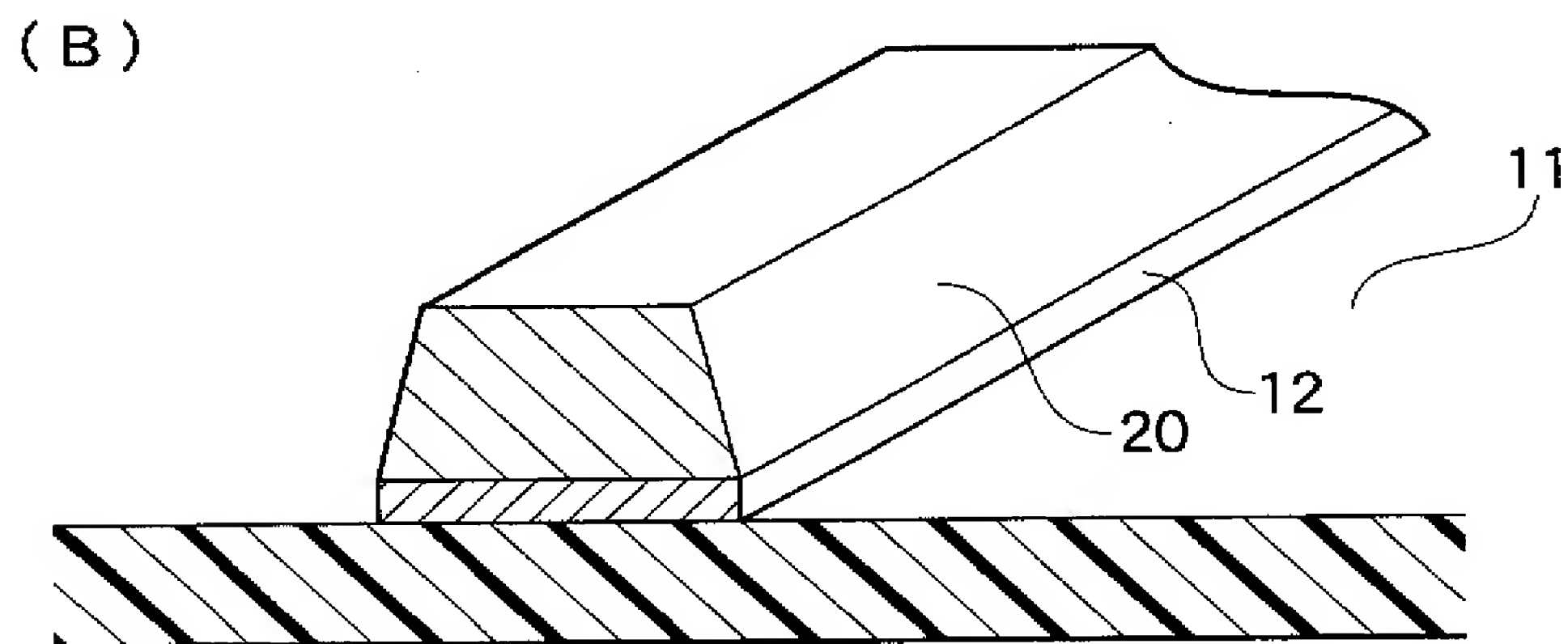
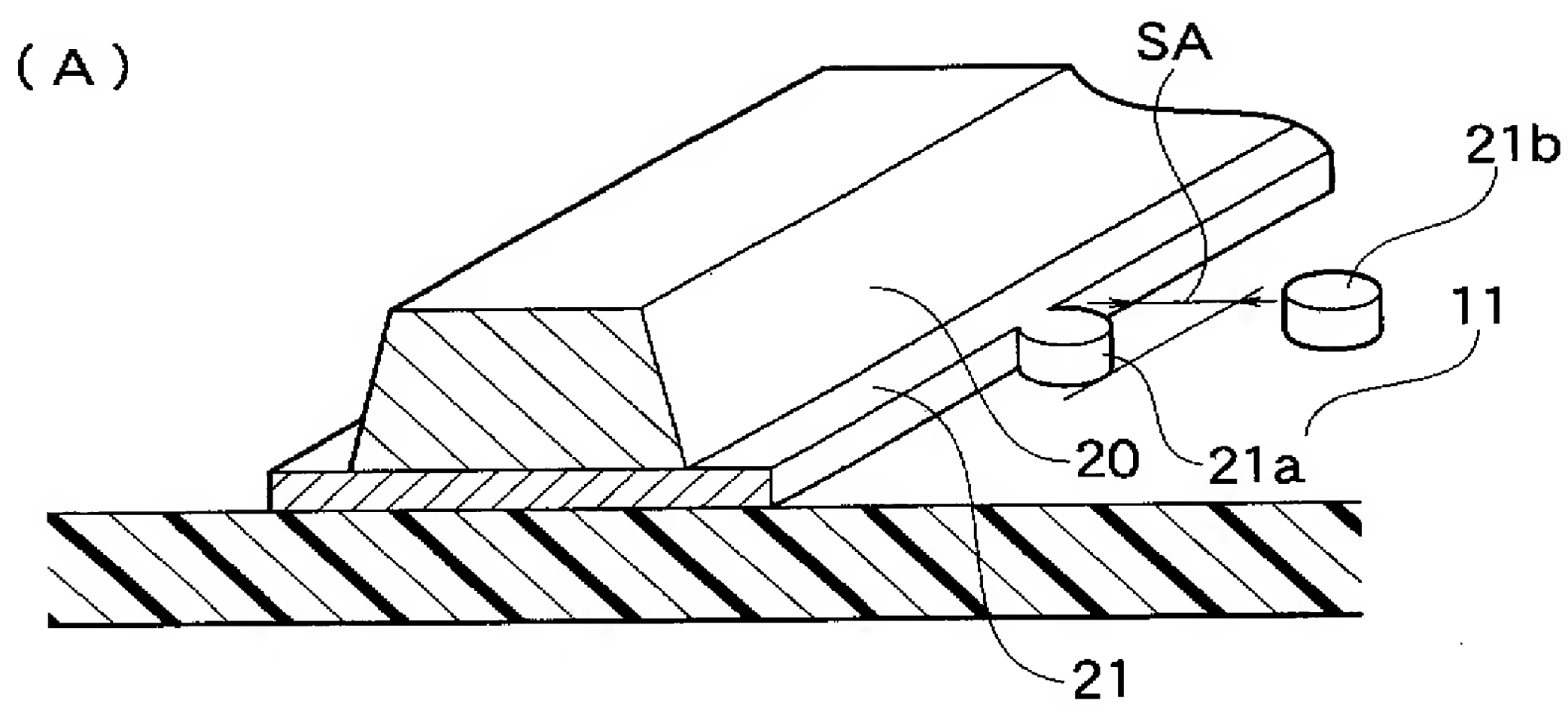
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05K1/02, H05K1/09, H05K3/06, H05K3/24, C25D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05K1/02, H05K1/09, H05K3/06, H05K3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-064493 A (Nippon Mektron, Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 8 2-3, 6, 9-12, 20
Y	JP 05-129760 A (Fujitsu Ltd.), 25 May, 1993 (25.05.93), Full text; Fig. 1 & US 5378310 A & EP 0541436 A2	1-12, 20
Y A	JP 2003-282651 A (SHINDO CO., LTD.), 03 October, 2003 (03.10.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	9-11 1-8, 12-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2005 (07.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-037137 A (Hitachi Cable, Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text (Family: none)	1, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K1/02, H05K1/09, H05K3/06, H05K3/24,
C25D7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05K1/02, H05K1/09, H05K3/06, H05K3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 09-064493 A (日本メクトロン株式会社) 1997. 03. 07, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 8
Y		2-3, 6, 9-12, 20
Y	J P 05-129760 A (富士通株式会社) 1993. 05. 25, 全文, 図1 & US 5378310 A & EP 0541436 A2	1-12, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長屋 陽二郎

3 S

8811

電話番号 03-3581-1101 内線 3389

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-282651 A (新藤電子工業株式会社) 2003. 10. 03, 全文, 図1 (ファミリーなし)	9-11
A		1-8, 12-20
A	J P 2003-037137 A (日立電線株式会社) 2003. 02. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 13